

DIIMONIUM SALT COMPOUND AND NEAR-INFRARED RAY ABSORPTION FILTER USING THE SAME**Publication number:** JP2003096040**Publication date:** 2003-04-03**Inventor:** KITAYAMA YASUYUKI; YAMAMURA SHIGEO**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK**Classification:**

- international: *G02B5/22; C07C251/30; C09B53/00; C09K3/00; C09B53/00; G02B5/22; C07C251/00; C09B53/00; C09K3/00; C09B53/00; (IPC1-7): C09B53/00; C07C251/30; C09K3/00; G02B5/22*

- European:**Application number:** JP20020190352 20020628**Priority number(s):** JP20020190352 20020628; JP20010202889 20010704**Report a data error here****Abstract of JP2003096040**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a near-infrared ray absorption filter which is excellent in heat resistance. **SOLUTION:** The near-infrared ray absorption filter contains at least one compound represented by formula (1) (wherein, R1 to R8 may be identical to or different from each other and at least one of them is a branched chain alkyl group, ring A and ring B may have substituents, and X is an anion necessary for neutralizing an electric charge).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96040

(P2003-96040A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003. 4. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 C 251/30		C 0 7 C 251/30	2 H 0 4 8
C 0 9 K 3/00	1 0 5	C 0 9 K 3/00	1 0 5 4 H 0 0 6
G 0 2 B 5/22		G 0 2 B 5/22	
// C 0 9 B 53/00		C 0 9 B 53/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-190352(P2002-190352)
 (22) 出願日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-202889(P2001-202889)
 (32) 優先日 平成13年7月4日 (2001. 7. 4)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 北山 靖之
 埼玉県さいたま市北袋町2-336
 (72) 発明者 山村 重夫
 埼玉県さいたま市宮原町1-184-23ラミ
 ーユ大宮ハイライズ1-303
 Fターム(参考) 2H048 CA04 CA12
 4H006 AA01 AA03 AB92

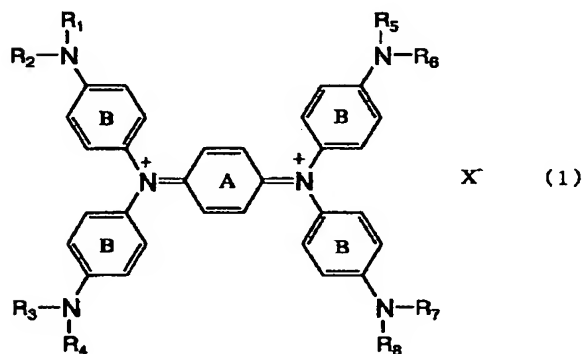
(54) 【発明の名称】 ジイモニウム塩化合物、それを用いる近赤外線吸収フィルター

(57) 【要約】

【課題】耐熱性の優れた近赤外線吸収フィルターを提供する。

【解決手段】下記式(1)：

【化1】



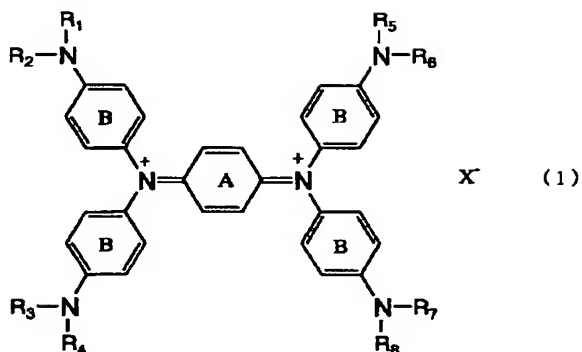
(式(1)中、R1～R8はそれぞれ同じであっても異なっても良く、その少なくとも1つが分岐鎖状アルキル基であり、環A及びBは置換基を有していても良く、Xは電荷を中和させるのに必要なアニオンを表す)

で示される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)

【化1】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ同じであっても異なっても良く、その少なくとも1つの分岐鎖状のアルキル基であり、環A及びBは置換基を有していても良く、 X は電荷を中和させるのに必要なアニオンを表す。)で示される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルター

【請求項2】環A及びBの1、4-以外が無置換であるか、又は置換基として1～4個のハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基及び/又はヒドロキシル基を有する、請求項1に記載の近赤外線吸収フィルター。

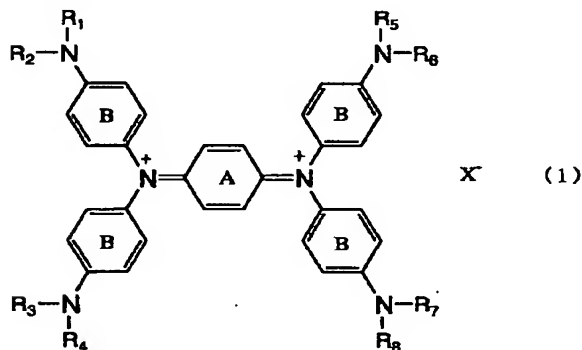
【請求項3】 $R_1 \sim R_8$ における分岐鎖状アルキル基が1-メチルエチル基、1、1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、又は2-エチルブチル基である請求項1又は2に記載の近赤外線吸収フィルター

【請求項4】プラズマディスプレイパネル用である請求項1から3のいずれか一項に記載の近赤外線吸収フィルター

【請求項5】樹脂中に式(1)で表される化合物を添加してなることを特徴とする近赤外線吸収組成物

【請求項6】下記式(1)：

【化2】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じであっても異な

っていても良く、その少なくとも1つが下記式(2)：

【化3】



(式(2)中、 n は1以上の整数を表し、 R は分岐鎖状アルキル基を表す)で表される分岐鎖状アルキル基であり、環A及びBは置換基を有していても良く、 X は電荷を中和させるのに必要なアニオンを表す)で表されるジイモニウム塩化合物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性に優れた、近赤外線吸収能を有するジイモニウム塩化合物、近赤外線吸収フィルター及び近赤外線吸収組成物に関し、特に、該近赤外線吸収フィルターからなるプラズマディスプレイパネル用の近赤外線吸収フィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、近赤外線吸収剤であるジイモニウム塩化合物は、近赤外線吸収フィルター、断熱フィルム及びサングラス等に広く利用されている。しかしながら、従来のジイモニウム塩化合物においては、末端基が直鎖のアルキル基を有する化合物が多く、これらの化合物を用いる近赤外線吸収フィルターは、一般に、熱及び光に対して物質が変化しやすい等の原因から近赤外線吸収能が低下するという問題があった。特に熱に対しては、分解に伴いフィルター自身の可視透過率が低下し、その色目も緑みを帯びてくるという重大な問題があった。近赤外線吸収フィルターは、プラズマディスプレイパネルにも用いられる。プラズマディスプレイパネルは、プラズマ発光を利用して画像を表示するパネルであるが、そのプラズマの発光には赤外線領域(800～1100nm)の光も含まれるため、パネルの周辺に存在し得る様々な赤外線を利用した機器、例えばリモコン、自動ドア、進入感知機等の誤作動をなくすために、近赤外線吸収フィルターを用いて赤外線領域の光をカットする必要がある。しかし従来の近赤外線吸収剤では、上記のような理由から、満足できるフィルターを提供できないという問題があった。

【0003】

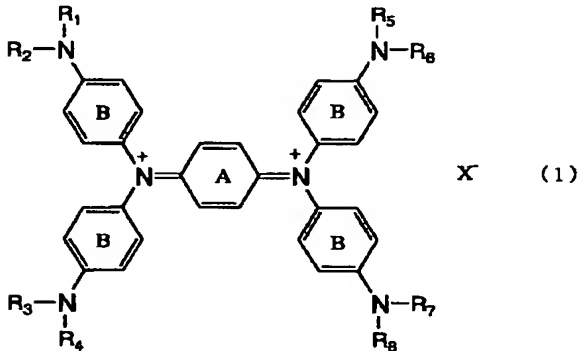
【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な状況に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、従来の直鎖状アルキル基を有するジイモニウム塩に比較して、安定性、特に耐熱性向上した近赤外線吸収化合物(ジイモニウム塩)、そのような近赤外線吸収化合物を用いて作製した、プラズマディスプレイパネル用の近赤外線吸収フィルターに好適な近赤外線吸収フィルターを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意努力した結果、下記式(1)の構造を有する近赤外線吸収化合物が優れた安定性、特

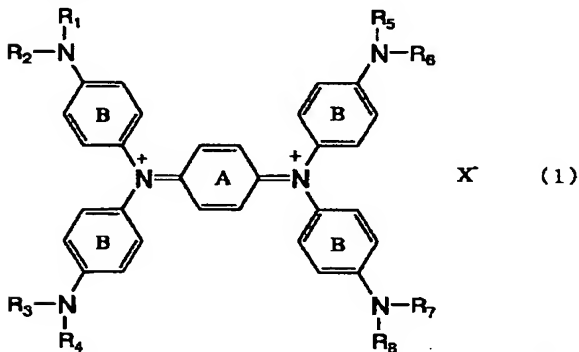
に優れた耐熱性を有することを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、(1) 下記式(1)

【化4】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ同じであっても異なっても良く、その少なくとも1つの分岐鎖状のアルキル基であり、環A及びBは置換基を有していても良く、 X は電荷を中和させるのに必要なアニオンを表す。)で示される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルター、(2) 環A及びBの1, 4-位以外が無置換であるか、又は置換基として1~4個のハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基及び/又はヒドロキシル基を有する、(1)に記載の近赤外線吸収フィルター、(3) $R_1 \sim R_8$ における分岐鎖状アルキル基が1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、又は2-エチルブチル基である(1)又は(2)に記載の近赤外線吸収フィルター、(4) プラズマディスプレイパネル用である(1)から(3)のいずれか一項に記載の近赤外線吸収フィルター、(5) 樹脂中に式(1)で表される化合物を添加してなることを特徴とする近赤外線吸収組成物、(6) 下記式(1)：

【化5】



(式(1)中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じであっても異なっても良く、その少なくとも1つが下記式(2)：

【化6】



(式(2)中、 n は1以上の整数を表し、 R は分岐鎖状アルキル基を表す)で表される分岐鎖状アルキル基であり、環A及びBは置換基を有していても良く、 X は電荷を中和させるのに必要なアニオンを表す)で表されるジイモニウム塩化合物、に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の近赤外線吸収フィルターは、一般式(1)で示される構造の化合物を使用してなるものである。一般式(1)において環A及びBには1, 4-位以外に1~4個の置換基を有していても、いなくても良い。結合しうる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、低級アルコキシ基、シアノ基、低級アルキル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1~C5のアルコキシ基が挙げられ、低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等のC1~C5のアルキル基が挙げられる。好ましくはA及びBが置換基を有していないか、ハロゲン原子(特に塩素原子、臭素原子)、メチル基若しくはシアノ基で置換されているものが好ましい。尚、Bに置換基を有する場合は、4つのB環がすべて同じであるもの、更に置換基の位置はフェニレンジアミン骨格に結合する窒素原子に対して m -位であるものが合成上好ましい。さらに環A及びBには1, 4-位以外に置換基を有していないものが合成上好ましい。

【0006】一般式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じであっても異なっても良く、その少なくとも1つは分岐鎖状アルキル基であり、残りは置換基を有してもよい炭素数1~8の直鎖状アルキル基を表す。このような分岐鎖状アルキル基の具体例としては1-メチルエチル基(iso-プロピル基)、1, 1-ジメチルエチル基(tert-ブチル基)、1-メチルプロピル基(sec-ブチル)、1, 1-ジメチルプロピル基、2-メチルプロピル基(iso-ブチル基)、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基(iso-アミル基)、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、及び2-エチルブチル基等の炭素数1~20のアルキル基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

【0007】 $R_1 \sim R_8$ における、分岐鎖状アルキル基以外の残りの置換基は、好ましくは、置換基を有してもよい炭素数1~8の直鎖状アルキル基から選択される。これらの直鎖状アルキル基としては、具体的にはエチル基、 n -プロピル基及び n -ブチル基等が挙げられ、これらの基に結合し得る置換基としては、シアノ基；ヒドロキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ

基、 n -ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、メトキシブトキシ基、エトキシブトキシ基等の炭素数2~8のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基等の炭素数3~15のアルコキシアルコキシアルコキシ基；アリルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6~12のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、 n -プロピルカルボニルオキシ基、 n -ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数2~7のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 n -プロポキシカルボニルオキシ基、 n -ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0008】上記した $R_1 \sim R_8$ の分岐状アルキル置換基のうち、好ましいものとしては、例えば1-メチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、及び2-エチルブチル基等が挙げられる。

【0009】 X は電荷を中和するのに必要なアニオンであり、アニオンが2価である場合には1分子、アニオンが1価の場合には2分子が必要になる。これらのアニオンは、例えば有機酸アニオン又は無機アニオン等から選択される。具体的には、有機酸アニオンとしては、例えば酢酸イオン、乳酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、ステアリン酸イオン等の有機カルボン酸イオン；メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレンモノスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、クロロベンゼンスルホン酸イオン、ニトロベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン；及び、テトラフェニルホウ酸イオン、ブチルトリフェニルホウ酸イオン等の有機ホウ酸イオン等が挙げられ、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等のアルキルスルホン酸イオン及びアルキルアリー

ルスルホン酸イオンが挙げられる。

【0010】無機アニオンとしては、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン；チオシアン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、バナジン酸イオン、リン酸イオン及びホウ酸イオン等が挙げられ、好ましいものとしては、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、及びヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等が挙げられる。

【0011】これらのアニオンのうち、好ましいものとしては例えば、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及びトルエンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0012】式(2)において、 n は1~17の整数であり、好ましくは1~7である。 R は分岐鎖状アルキル基であり、式(2)全体としての炭素数は4~20である。

【0013】次に、本発明の一般式(1)で示される近赤外線吸収化合物の具体例を表1~3に示す。表1~3中、 i -は i so-, s -は s ec-, t -は t ert-のように分岐の状態を表し、 TsO はトルエンスルホン酸イオンを表す。また、 A 及び B に関し、1, 4-位以外が無置換の場合は「4H」と表記する。また、 $R_1 \sim R_8$ に関し、 $R_1 \sim R_8$ が全て i so-ブチル基である場合、即ち、 (R_1, R_2) 、 (R_3, R_4) 、 (R_5, R_6) 及び (R_7, R_8) の4組の置換基の組み合わせが全て i so-ブチル基である場合には「4(i - C_4H_9 , i - C_4H_9)」と略記し、同様に、全て i so-アミル基($-C_2H_4CH(CH_3)_2$)である場合には「4(i - C_5H_{11} , i - C_5H_{11})」と略記する。また、 $R_1 \sim R_8$ のうち、例えば、1つが n -ブチル基で残りが i so-ブチル基である場合、即ち、4組の置換基の組み合わせの一つに n -ブチルが含まれ、残りの3組が全て i so-ブチル基である場合には「3(i - C_4H_9 , i - C_4H_9)(i - C_4H_9 , n - C_4H_9)」と略記する。尚、化合物No. 23, 24は、4つのB環がすべて同じであり、置換基の位置はフェニレンジアミン骨格に結合する窒素原子に対して m -位である。

【0014】

【表1】

表 1

No. (R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R8),	A,	B,	X
1 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
2 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	4H,	PF6
3 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	4H,	BF4
4 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	4H,	ClO4
5 4 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	4H,	4H,	SbF6
6 4 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	4H,	4H,	PF6
7 4 <i>i</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	4H,	4H,	BF4
8 4 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	4H,	4H,	ClO4
9 4(<i>g</i> -C4H9, <i>s</i> -C4H9),	4H,	4H,	PF6
10 4(<i>g</i> -C4H9, <i>s</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
11 4(C2H4(C2H5)2, C2H4(C2H5)2),	4H,	4H,	PF6
12 4(C2H4(C2H5)2, C2H4(C2H5)2),	4H,	4H,	SbF6

【0015】

【表2】

表 2

No. (R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R8),	A,	B,	X
13 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	4H,	TbO
14 4 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	4H,	4H,	TbO
15 4(CH2CH(CH3)C2H5, CH2CH(CH3)C2H5),	4H,	4H,	SbF6
16 4(CH2CH(CH3)C2H5, CH2CH(CH3)C2H5),	4H,	4H,	ClO4
17 4(CH2CH(CH3)C2H5, CH2CH(CH3)C2H5),	4H,	4H,	PF6
18 4(CH2CH(CH3)C2H5, CH2CH(CH3)C2H5),	4H,	4H,	BF4
19 4(<i>t</i> -C4H9, <i>t</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
20 4(<i>t</i> -C4H9, <i>t</i> -C4H9),	4H,	4H,	PF6
21 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	Cl,	4H,	PF6
22 4 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11),	CH3,	4H,	BF4
23 4(C2H4(C2H5)2, C2H4(C2H5)2),	4H,	Cl,	ClO4
24 4 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9),	4H,	CH3,	SbF6

【0016】

【表3】

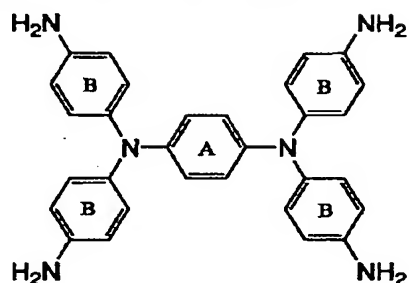
表 3

No. (R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R8),	A,	B,	X
25 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, <i>n</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
26 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, <i>n</i> -C4H9),	4H,	4H,	PF6
27 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, <i>n</i> -C4H9),	Cl,	4H,	ClO4
28 3 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11)(<i>i</i> -C5H11, <i>n</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
29 3 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11)(<i>i</i> -C5H11, <i>n</i> -C4H9),	4H,	4H,	PF6
30 3 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11)(<i>i</i> -C5H11, <i>n</i> -C3H7),	4H,	4H,	BF4
31 4(<i>g</i> -C4H9, <i>s</i> -C4H9)(<i>s</i> -C4H9, <i>n</i> -C4H9),	4H,	4H,	SbF6
32 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, <i>n</i> -C3H6CN),	4H,	4H,	PF6
33 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, C2H4OCH3),	4H,	4H,	PF6
34 3 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11)(<i>i</i> -C5H11, <i>n</i> -C3H6CN),	4H,	4H,	BF4
35 3 <i>G</i> -C5H11, <i>i</i> -C5H11)(<i>i</i> -C5H11, C2H4OCH3),	4H,	4H,	ClO4
36 3 <i>G</i> -C4H9, <i>i</i> -C4H9)(<i>i</i> -C4H9, <i>n</i> -C3H6CN),	Cl,	4H,	SbF6

【0017】本発明の近赤外線吸収フィルターに使用される一般式(1)で表される化合物は、例えば特公昭43-25335号公報に記載された次の様な方法で得ることができる。即ち、*p*-フェニレンジアミンと1-クロロ-4-ニトロベンゼンをウルマン反応させて得られた生成物を還元することにより得られる下記式(3)

【0018】

【化7】



(3)

【0019】(式(3)中、環A及びBは前記で定義された通りである。)で表されるアミノ体を有機溶媒中、好ましくはDMF、DMI又はNMP等の水溶性極性溶媒中、30~160℃、好ましくは50~140℃で、所望の $R_1 \sim R_8$ に対応するハロゲン化合物(例えば、 R_1 が $i-C_4H_9$ のときは $BrCH_2CH(CH_3)_2$)と反応させて、全ての置換基($R_1 \sim R_8$)が同一である化合物(以下、全置換体と記す)を得ることができる。また、全置換体以外の化合物を合成する場合、例えばNo.25の化合物を合成する場合には、先に所定のモル数(上記式(3)のアミン体1モル当たり7モル)の試薬($BrCH_2CH(CH_3)_2$)と反応させて $R_1 \sim R_8$ のうち7つに i -ブチル基を導入した後、残りの置換基(n -ブチル基)を導入するのに必要なモル数(上記式(3)のアミン体1モル当たり1モル)の対応する試薬(BrC_4H_9)と反応させる。例示したNo.25の化合物の製造方法と同様の方法により、全置換体以外の任意の化合物を得ることができる。

【0020】その後、上記で合成した化合物を、有機溶媒中、好ましくはDMF、DMI、NMP等の水溶性極性溶媒中、0~100℃、好ましくは5~70℃で式(1)のXに対応する酸化剤(例えば銀塩)を添加して酸化反応を行う。酸化剤の当量を2当量にすれば本発明の一般式(1)で表されるジモニウム塩化合物が得られ、当量を1当量にすれば、一価のアミニウム塩化合物(以下アミニウム体と記す)が得られる。また、上記で合成した化合物を硝酸銀、過塩素酸銀、塩化第二銅等の酸化剤で酸化した後、その反応液に、所望のアニオンの酸もしくは塩を添加して塩交換を行う方法によっても一般式(1)で表される化合物を合成することが出来る。

【0021】本発明の近赤外線吸収フィルターは、上記の近赤外線吸収化合物を含有する層を基材上に設けたものでも良く、また基材自体が近赤外線吸収化合物を含有する樹脂組成物(又その硬化物)からなる層であっても良い。基材としては、一般に近赤外線吸収フィルターに使用し得るものであれば特に制限されないが、通常、樹脂製の基材が使用される。近赤外線吸収化合物含有層の厚みは一般に0.1 μ m~10mm程度であるが、近赤外線カット率等の目的に応じて適宜決定される。また、近赤外線吸収化合物の含有量も目的とする近赤外線カット率に応じて、適宜決定される。

【0022】基材となる樹脂としては、樹脂板又は樹脂フィルムに成形した場合、できるだけ透明性の高いものが好ましく、具体例として、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル等のビニル化合物、及びそれらのビニル化合物の付加重合体、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリシアン化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ト

リフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体、シアン化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体、等のビニル化合物又はフッ素系化合物の共重合体、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のフッ素を含む樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリペプチド、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン等のポリエーテル、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。

【0023】本発明の近赤外線吸収フィルターを作製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば次の方法が利用できる。例えば、(1)樹脂に上記の近赤外線吸収化合物を混練し、加熱成形して樹脂板又はフィルムを作製する方法；(2)上記化合物と樹脂モノマー又は樹脂モノマーの予備重合体を重合触媒の存在下にキャスト重合し、樹脂板又はフィルムを作製する方法；(3)上記化合物を含有する塗料を作製し、透明樹脂板、透明フィルム、又は透明ガラス板にコーティングする方法；及び、(4)化合物を接着剤に含有させて、合わせ樹脂板、合わせ樹脂フィルム、又は合わせガラス板を作製する方法等である。

【0024】(1)の作製方法としては、用いる樹脂によって加工温度、フィルム化(樹脂板化)条件等が多少異なるが、通常、本発明の化合物を基材樹脂の粉体又はベレットに添加し、150~350℃に加熱、溶解させた後、成形して樹脂板を作製する方法、押し出し機によりフィルム化(樹脂板化)する方法等が挙げられる。上記の近赤外線吸収化合物の添加量は、作製する樹脂板又はフィルムの厚み、吸収強度、可視光透過率等によって異なるが、一般的にバインダー樹脂の重量に対して、0.01~30重量%、好ましくは0.03~15重量%の量で使用される。

【0025】上記の化合物と樹脂モノマー又は樹脂モノマーの予備重合体を重合触媒の存在下にキャスト重合し、作製する(2)の方法において、それらの混合物を型内に注入し、反応させて硬化させるか、又は金型に流し込んで型内で硬い製品となるまで固化させて成形する。多くの樹脂がこの過程で成形可能であり、その様な樹脂の具体例としてアクリル樹脂、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂、エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコン樹脂、等が挙げられる。その中でも、硬度、耐熱性、耐薬品性に優れたアクリルシートが得られるメタクリル酸メチルの塊状重合によるキャスト法が好ましい。

【0026】重合触媒としては公知のラジカル熱重合開始剤が利用でき、例えばベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオ

キシカーボネート等の過酸化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。その使用量は混合物の総量に対して、一般的に0.01～5重量%である。熱重合における加熱温度は、一般的に40～200℃であり、重合時間は一般的に30分～8時間程度である。また熱重合以外に、光重合開始剤や増感剤を添加して光重合する方法も利用できる。

【0027】(3)の方法としては、本発明で使用する化合物をバインダー樹脂及び有機溶媒に溶解させて塗料化する方法、本発明の化合物を微粒子化して分散して、水系塗料とする方法等がある。前者の方法では例えば、脂肪族エステル樹脂、アクリル系樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、芳香族エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニル系樹脂、脂肪族ポリオレフィン樹脂、芳香族ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニル変性樹脂等、又はそれらの共重合樹脂をバインダーとして用いる事ができる。

【0028】溶媒としては、ハロゲン系、アルコール系、ケトン系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系の溶媒、又はそれらの混合物の溶媒を用いることができる。本発明の近赤外線吸収化合物の濃度は、作製するコーティングの厚み、吸収強度、可視光透過率によって異なるが、バインダー樹脂に対して、一般的に0.1～30重量%である。

【0029】このように作製した塗料を用いて透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明ガラス等の上にスピニングコート、バーコート、ロールコート、スプレー等でコーティングして近赤外線吸収フィルターを得ることができる。

【0030】(4)の方法において、接着剤としては、一般的なシリコン系、ウレタン系、アクリル系等の樹脂用、又は合わせガラス用のポリビニルブチラル接着剤、エチレン酢酸ビニル系接着剤等の合わせガラス用の公知の透明接着剤が使用できる。本発明の化合物を0.1～30重量%添加した接着剤を用いて透明な樹脂板同士、樹脂板と樹脂フィルム、樹脂板とガラス、樹脂フィルム同士、樹脂フィルムとガラス、ガラス同士を接着して、フィルターを作製する。

【0031】尚、それぞれの方法で混練、混合の際、紫外線吸収剤、可塑剤等、樹脂成形に用いる通常の添加剤を加えても良い。

【0032】このように(1)から(4)のそれぞれの方法において、樹脂中に本発明の式(1)で表される化合物を添加近赤外線吸収組成物も、本発明に含まれる。

【0033】本発明の近赤外線吸収フィルターは、好ましくは、一般式(1)で表されるジイモニウム塩化合物を用いるが、対応する構造のアミニウム体を用いてもよい。アミニウム体を用いる場合、アミニウム体単独でもよいし、一般式(1)のジイモニウム化合物と併用してもよい。さらに、他の近赤外線吸収化合物と混ぜて作製

しても良い。併用し得る他の近赤外線吸収化合物としては、例えばフタロシアニン系、シアニン系色素、ジチオールニッケル錯体等があげられる。また、無機金属の近赤外線吸収化合物としては、例えば金属銅又は硫化銅、酸化銅等の銅化合物、酸化亜鉛を主成分とする金属混合物、タングステン化合物、ITO、ATO等が挙げられる。

【0034】又、フィルターの色調を変えるために、可視領域に吸収を持つ色素を、本発明の効果を阻害しない範囲で加えることも好ましい。又、調色用色素のみを含有するフィルターを作製し、後で本発明の近赤外線吸収フィルターを張り合わせることもできる。

【0035】この様な近赤外線吸収フィルターは、ディスプレイの前面板に用いられる場合には、可視光の透過率は高いほど良く少なくとも40%以上、好ましくは50%以上の透過率が必要である。近赤外線のカット領域は、好ましくは800～900nm、より好ましくは800～1000nmであり、その領域の近赤外線の平均透過率が50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下になることが望ましい。したがって、一般に可視光の透過率が低い傾向にある一般式(1)のアミニウム体は用いず、一般式(1)のジイモニウム化合物を用いることが好ましい。

【0036】本発明の近赤外線吸収フィルターは、ディスプレイの前面板の様な用途に限らず、赤外線をカットする必要があるフィルターやフィルム、例えば断熱フィルム、光学製品、サングラス等にも使用することが出来る。

【0037】本発明の近赤外線吸収フィルターは、可視光領域は非常に高い透過率であるが、近赤外領域は幅広く吸収する優れた近赤外線吸収フィルターである。従来の直鎖状の末端基を有するジイモニウム塩からなる近赤外線吸収フィルターに比べ、溶解度も高く加工性も優れている。特に、本発明の近赤外線吸収化合物は耐熱性においては非常に優れており、耐熱試験中における分解などの反応を起こしにくいいため、可視部の着色がほとんど起こらない近赤外線吸収フィルターを得る事ができる。更にこの様な特徴を有していることから、近赤外線吸収フィルターや例えば断熱フィルム及びサングラスのような近赤外線吸収フィルムに好適に用いることができ、特にプラズマディスプレイ用の近赤外線吸収フィルターに好適である。

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、部は特に特定しない限り重量部を表す。

【0038】合成例1

<①N, N', N', N'-テトラキス[ジ{p-ジ(iso-
o-ブチル)アミノフェニル}アミノフェニル]-p-

フェニレンジアミンの合成>DMF 30部中にN, N, N', N'-テトラキス(アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン3.8部、iso-ブチルブロミド21部、及び炭酸カリウム15部を加え、80℃で1時間、90℃で7時間、及び130℃で1時間反応させた。冷却後、濾過し、この反応液(濾液)にイソプロパノール30部を加え、5℃以下で1時間攪拌した。生成した結晶をメタノールで洗浄した後、乾燥し薄茶色の結晶2.5部を得た。

融点 159~167℃(DSC)

【0039】<②NO. 1化合物の合成>DMF 10部中に上記①で合成した化合物1部を加え、60℃に加熱溶解した後、DMF 10部中に溶解した六フッ化アンチモン酸銀0.78部を加え、30分反応させた。冷却後析出した銀を濾別した。この反応液(濾液)に水10部をゆっくりと滴下し、滴下後15分攪拌した。生成した黒色結晶を濾過し、50部の水で洗浄し、得られたケーキを乾燥し、NO. 1の化合物0.5部を得た。

λ_{max} 1104nm (ジクロロメタン)

吸光係数 100,000

分解温度 259℃(TG-DTA)

【0040】合成例2

前記合成例1の②の反応で六フッ化アンチモン酸銀の代わりに六フッ化リン酸銀0.58部に代えた以外は合成例1と同様に合成し、No. 2の化合物0.5部を得た。

λ_{max} 1104nm (ジクロロメタン)

吸光係数 93,200

分解温度 205℃(TG-DTA)

【0041】合成例3

前記合成例1の①の反応で、iso-ブチルブロミドの代わりにiso-アミルブロミドに代えた以外は合成例1と同様に合成し、N, N, N', N'-テトラキス[ジ(p-ジ(iso-アミル)アミノフェニル)アミノフェニル]-p-フェニレンジアミンを得た。

融点 104~107℃(DSC)

またこの化合物を前記合成例1の②の反応と同様に六フッ化アンチモン酸銀で反応させ、NO. 5化合物を得た。

λ_{max} 1106nm (ジクロロメタン)

吸光係数 109,000

分解温度 278℃(TG-DTA)

【0042】合成例4

前記合成例3の反応で六フッ化アンチモン酸銀の代わりに六フッ化リン酸銀に代えた以外は合成例3と同様に合成し、No. 6の化合物を得た。

λ_{max} 1102nm (ジクロロメタン)

吸光係数 107,000

分解温度 220℃(TG-DTA)

【0043】その他の化合物例についても上記合成例1と同様に対応するフェニレンジアミン誘導体を合成し、それを対応する銀塩はじめ前記した種々の酸化剤で酸化した後、対応するアニオンと反応させることにより、合成できる。

【0044】実施例1(近赤外線吸収フィルター及び耐熱安定性試験)

テトラフルオロプロパノール10部に前記実施例で得られたNo. 1、No. 2、No. 5及びNo. 6の各化合物0.1部を溶解し、その溶液約1mgをポリカーボネート基盤に回転速度2000rpmでスピコートし、本発明の近赤外線吸収フィルターを得た。得られた近赤外線吸収フィルターについて、80℃の熱風乾燥機を用いて、1日、4日、7日、11日及び14日の各期間で耐熱安定性試験を行った。試験後、各近赤外線吸収フィルターに関し、色素残存率を分光光度計にて測定した。耐熱試験の結果を表4に示す。尚、上記化合物の代わりにテトラキス(p-ジ(n-ブチル)アミノフェニル)フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩(比較試料)を用いた以外は同様にして色素膜を作製し、評価した。

【0045】

表4(耐熱安定性試験)

色素残存率(%)

	初期	1日後	4日後	7日後	11日後	14日後
No. 1	100	85	72	68	62	57(無着色)
No. 2	100	94	82	79	73	69(無着色)
No. 5	100	86	51	31(緑変色)		
No. 6	100	82	40	23(緑変色)		
比較試料	100	79	19(緑変色)			

【0046】実施例2(近赤外線吸収フィルター)

前記実施例1で得られたNo. 1の化合物をPMMA(ポリメタクリル酸メチル)に対して、0.03%の量で添加し、温度200℃で射出成形し、厚さ1mmと3mmのフィルターを得た。得られたフィルターの800~1000nmでの平均光線透過率を、分光光度計にて

測定したところ、厚さ1mmのフィルターでは20%、3mmのフィルターでは3%であった。

【0047】

【発明の効果】本発明のジイモニウム塩化合物は、従来の直鎖状の末端基を有するジイモニウム塩に比べ、溶解度が高く加工性も優れており、また、非常に耐湿熱性に

(9) 開2003-96040 (P2003-9環x?EA)

優れている。これを用いた近赤外線吸収フィルターは耐熱性に極めて優れた近赤外線吸収フィルターであり、耐熱試験を行っても、該試験中に分解などの反応を起こしにくく、可視部の着色がほとんど認められない。このような特徴を有していることから、本発明のジイモニウム塩

化合物は、近赤外線吸収フィルターや、例えば断熱フィルム及びサングラスのような近赤外線吸収フィルムに好適に用いることができ、特に、プラズマディスプレイ用の近赤外線吸収フィルターに好適である。